

## Themen zum Pflanzenbau/Bodenkunde und weitere Themen

Moderation: Dr. Maik Kleinwächter

**Kleinwächter, Maik; Selmar, Dirk; Schnug, Ewald**

Julius Kühn-Institut, Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde, Braunschweig, Braunschweig

### Impact of drought and salt stress on the accumulation of secondary plant products

#### Abstract

It is well known that spices derived from plants grown in semi-arid regions are much more aroma intensive than those obtained from equivalent plants, but cultivated in moderate climates. Analogous quality differences are observed with regard to medicinal plants, in which the content of relevant secondary plant products in general is enhanced, when they grew in semi-arid regions. Based on reasonable plant physiological considerations this phenomenon could be explained intelligibly: in semi arid regions - due to limited water supply and much higher light intensities - the plants are exposed to a higher level of drought stress than the plants grown in Central Europe. Unfortunately, in the literature only limited data on these coherences are available. Yet, when these analyses are compiled, it becomes clear that in most cases the content of secondary plant products indeed is higher in plants that suffer drought stress than in those cultivated under optimal conditions. Under stress conditions a massive oversupply of reduction equivalents is generated. To prevent damage by oxygen radicals, excessive  $\text{NADPH} + \text{H}^+$  is reoxidized by photorespiration or xanthophyll cycle. Nevertheless, the high reduction power will push metabolic reactions towards the synthesis of highly reduced compounds, like isoprenoids, phenols or alkaloids. In a first attempt the impact of drought stress on the accumulation of terpenes in *Salvia officinalis* was investigated. The experiment revealed that the content of terpenes is significantly increased by drought stress. Unfortunately, these coherences have not been considered adequately in plant biology, albeit these insights reveal high relevance for any attempts in quality improvement by increasing the concentration of secondary compounds in deliberately applying drought stress.

**Knolle, Friedhart**

Julius Kühn-Institut, Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde, Braunschweig

### Neue Befunde zur Herkunft von Uran in Grund- und Leitungswässern aus Phosphatdüngern

New findings on uranium in ground and tap water originating from phosphorous fertilizers

#### Zusammenfassung

Um einen bundesweiten Überblick zu Vorkommen und Herkunft des toxischen Schwermetalls Uran (U) in deutschen Heil-, Mineral- und Tafelwässern (summarisch Mineralwässer) sowie Leitungswässern zu gewinnen, wurden die Gehalte von U und weiteren 65 chemischen Elementen sowie die Radioaktivität in 307 Mineralwasser-Marken und 476 Leitungswasserproben deutscher Herkunft ausgewertet. Der mittlere U-Gehalt der Mineralwässer betrug  $3,08 \mu\text{g/L}$  U, derjenige der Leitungswässer  $0,43 \mu\text{g/L}$  U. Der Median lag in beiden Wassergruppen gleichermaßen bei  $0,13 \mu\text{g/L}$  U und in beiden Wässern wiesen 82 % der Proben Gehalte  $< 2 \mu\text{g/L}$  U auf. Die Mineral- und Leitungswässer mit Gehalten von  $> 2 \mu\text{g/L}$  U konnten überwiegend geogenen Ursachen zugeordnet werden. Die Mineralwässer mit Gehalten  $> 2 \mu\text{g/L}$  U befinden sich fast vollständig innerhalb bzw. am unmittelbaren Verbreitungsrand von permotriassischen Sedimentkomplexen. Die wichtigsten Lieferaquifere sind Gesteine des Buntsandsteins und Keupers, nur untergeordnet permische und Kristallin-Aquifere. Anthropogene U-Einträge sind in den untersuchten Mineralwässern bisher ohne Bedeutung. Für die untersuchten Leitungswässer sind sie jedoch bereits ein realer Belastungsfaktor, der prioritär über mineralische Phosphatdünger in oberflächennahe Grundwässer und Trinkwässer gelangen kann. Ein Indiz dafür liefert der mit 19 % hohe Beitrag der B-Gehalte in einer multiplen Regressionsrechnung von 15 Elementen in Leitungswässern auf den U-Gehalt, denn in der Landwirtschaft eingesetzte mineralische Phosphordünger tragen neben U auch B in signifikanten Mengen in Ökosysteme ein und B weist wie U eine hohe Mobilität im Boden auf. Ein ähnliches Verhalten zeigen in der multiplen Regressionsrechnung K und Mg.

Stichwörter: Phosphatdünger, Grundwasser, Mineralwasser, Leitungswasser, Uran, Geologie

#### Abstract

The exposure of humans to U is mainly determined through uptake by drinking waters. The objective of the research was to contribute to the knowledge on distribution and origin of U in German mineral and tap waters. U and the content of 65 other chemical elements, radioactivity in 307 mineral water brands and 476 tap water samples of German origin were evaluated at the former FAL-PB, recently JKI-PB in Braunschweig. The mineral water brands (natural spa, mineral and table waters) were collected between 2000 and 2007, the tap waters were sampled in 2006. The mean U content in mineral waters was  $3.08 \mu\text{g/L}$  U, in tap waters  $0.43 \mu\text{g/L}$  U. The median was  $0.13 \mu\text{g/L}$  U in both groups. 82 % of all samples had U concentrations  $< 2 \mu\text{g/L}$  U. The lowest U values were found quaternary pore groundwaters. The U concentration of all mineral and tap waters with a content of  $> 2 \mu\text{g/L}$  U

could be explained with high probability by geogenetic factors. The German mineral waters containing U in concentrations  $> 2 \mu\text{g/L}$  U are nearly completely related to the permotriassic sediment complexes of Hessonia, Lower Saxony, Saxony-Anhalt and Southwestern Germany. Most important U bearing rocks are Buntsandstein and Keuper strata, only secondarily crystalline and Permian aquifers. Until now anthropogenic loads are not significant for the U concentrations in mineral waters. The results indicate however, that especially U from mineral phosphorous fertilizers is already a threat for the quality of tap waters. This hypothesis is corroborated by the high value (19 %) of B in a multiple regression of concentrations of 15 elements in tap waters on the U concentration. Like U, B is applied in agriculture in significant amounts with mineral phosphorous fertilizers and like U, B has a high mobility in the soil matrix. The elements K and Mg show a similar behaviour in the multiple regression.

Keywords: Phosphorous fertilization, ground water, mineral water, tap water, uranium, geology

## Einleitung

Uran ist ein ubiquitär vorkommendes chemo- und radiotoxisches Schwermetall. Die Höhe der Belastung des Menschen mit U wird vorwiegend durch dessen Aufnahme über das Trinkwasser bestimmt (De Kok & Schnug, 2008). Um einen bundesweiten Überblick zu Vorkommen und Herkunft von U in deutschen Heil-, Mineral- und Tafelwässern (summarisch Mineralwässer) sowie Leitungswässern zu gewinnen, wurden am seinerzeitigen FAL-Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde in Braunschweig, heute JKI-PB, U und Gehalte an weiteren 65 chemischen Elementen sowie die Radioaktivität in Mineral- und Leitungswasser-proben deutscher Herkunft ausgewertet.

## Material und Methoden

Die zur Verfügung stehende Analysendatenbank umfasste zum Zeitpunkt der Auswertung 1068 unterschiedliche Mineralwassermarken, von denen 307 aus in der Bundesrepublik Deutschland gelegenen Quellen stammen. Die von FAL-PB analysierten Proben sind im Zeitraum von 2000 bis 2007 kommerziell erworben worden. Zusätzlich wurden veröffentlichte Analysedaten einbezogen. Über die Mineralwasser-analysen hinaus wurde von August bis November 2006 eine Probenahmeaktion von Leitungswässern in Deutschland durchgeführt. In die Vorauswahl wurden zunächst Städte mit mehr als 50.000 Einwohnern einbezogen. Insgesamt wurden 476 Proben aus der öffentlichen Wasserversorgung an 383 unterschiedlichen Standorten von 206 Probenehmern gezogen. Der U-Gehalt der untersuchten Wässer (U-238) wurde im Labor von FAL-PB mittels ICP-QMS analysiert. Zu weiteren Details der Probenahme und Analytik siehe Knolle (2009).

Zur Überprüfung der Qualität der U-Analysen wurden insgesamt 206 Kontrollanalysen an Mustern mit Gehalten  $< 20 \mu\text{g/L}$  U durchgeführt. Die Ergebnisse des Labors von FAL-PB korrelierten mit  $r = 0,947$  sehr eng mit den berichteten Werten. Bedenkt man, dass der Datensatz Ergebnisse von zwei grundsätzlich verschiedenen Messmethoden (Alphaspektrometrie und Massenspektrometrie) beinhaltet und Muster, zwischen deren Probenahme bis zu 40 Jahre Zeitunterschied lagen, so bestätigt dieses Ergebnis nicht nur die hohe Qualität der U-Bestimmung, sondern auch die hohe Konstanz der U-Gehalte in den Mineralwässern. Im Mittel aller 206 Ergebnisse lagen die Messungen des Labors von FAL-PB um  $0,12 \mu\text{g/L}$  unter den Referenzwerten und damit deutlich im Bereich des 95 %-Konfidenzintervalls.

Für die Zuordnung der hydrogeologischen Parameter zu den Mineralwässern wurde eine güteklassierte Geokodierung der Brunnen durchgeführt. Um die Brunnenstandorte mit den geologischen, hydrogeologischen und hydrogeochemischen Karten zusammenführen zu können, wurden alle Daten mittels des World Geodetic System 1984 (WGS84) auf ein einheitliches Koordinatensystem konvertiert. Die Koordinatentransformationen und Kartenaufbereitungen wurden mit ArcGIS durchgeführt. Für die statistischen Rechnungen und Analysen wurde das Statistikprogramm SPSS 12.0 eingesetzt.

## Ergebnisse

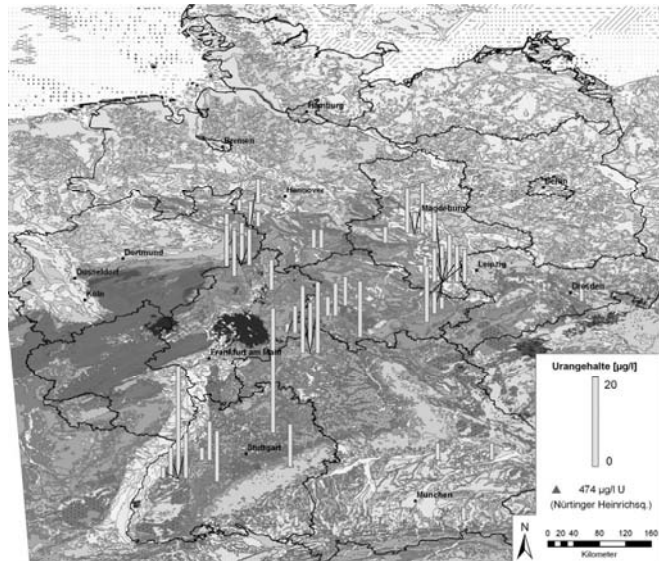
Der mittlere U-Gehalt der Mineralwässer betrug  $3,08 \mu\text{g/L}$  U, derjenige der Leitungswässer  $0,43 \mu\text{g/L}$  U. Der Median lag in beiden Gruppen bei  $0,13 \mu\text{g/L}$  U. In beiden Gruppen wiesen 82 % der Proben Gehalte  $< 2 \mu\text{g/L}$  U auf. Die niedrigsten U-Gehalte (unterhalb der Nachweisgrenze der ICP-QMS von  $0,015 \mu\text{g/L}$  U) fanden sich in quartären Porengrundwasserleitern. Bei den Mineralwässern wiesen die höchsten U-Gehalte das Heilwasser der Nürtinger Heinrichsquelle in Nürtingen, Baden-Württemberg ( $474 \mu\text{g/L}$  U), das Wasser Purio Aqua Römer Mainhard der Römerquelle in Mainhardt-Baad, Baden-Württemberg ( $27,4 \mu\text{g/L}$  U) und das Wasser der Alwa Bonalwa-Quelle in Bad Peterstal-Griesbach, Baden-Württemberg ( $24,5 \mu\text{g/L}$  U) auf. Der höchste in Leitungswasser gemessene U-Gehalt fand sich in Gunzenhausen und Kulmbach mit  $8,5 \mu\text{g/L}$  U, gefolgt von Darmstadt und Jena mit  $5,8 \mu\text{g/L}$  U.

Im Vergleich der Gehalte von 66 Elementen sowie  $\text{HCO}_3$  und Dosisleistung der untersuchten Mineral- und Leitungswässer wurde der jeweils mit Abstand höchste Variationskoeffizient für U festgestellt: 820 % für Mineral- sowie 208 % für Leitungswässer. In den untersuchten Mineralwässern korrelierten folgende 30 von insgesamt 65 Elementen schwach aber signifikant ( $p < 0,05$ ) mit U: As, B, Be, Ca, Ce, Cl, Cu, Dy, Er, F, Fe, Ge, Gd, Ho, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Mo, Nb, S, Se, Ta, Ti, V, W, Y und Zn sowie die Dosisleistung und der Gesamtlösungsinhalt. Auch mit der Konzentration an Ra-226 und Th korreliert U in den Mineralwässern nur schwach. In den

Leitungswässern waren es die Elemente B, Ca, Ce, Co, Cu, K, Mg, Mn, Mo, S und Sr, die wiederum nur schwach, aber signifikant ( $p < 0,05$ ) mit U korrelierten. Hauptkomponenten- und multiple Regressionsanalysen erbrachten im Ergebnis, dass der U-Gehalt der Mineral- und Leitungswässer nur in bedingtem Zusammenhang mit dem Gehalt an anderen chemischen Elementen steht.

### Regionale Verteilung

Die U-Gehalte der untersuchten deutschen Mineralwässer mit  $> 2 \mu\text{g/L}$  U können folgenden regionalen Brunnenclustern zugeordnet werden (von Nord nach Süd): Fulda - Oberweser, Südwestharzvorland, Nordostharzvorland (östliches Subhercyn), Saale-Unstrut, Thüringer Wald und Vorländer, Rhön, Bad Kissingen, Süddeutscher Keuper und Nordschwarzwald (Abbildung 1).



**Abb. 1** Übersicht der Mineralwässer mit Analyseergebnissen von über  $2 \mu\text{g/L}$  U in der Geologischen Karte Deutschlands, Maßstab 1:1.000.000 (Knolle, 2009)

Im Rahmen der bundesweiten regionalgeologischen und hydrogenetischen Übersichtsbetrachtung konnten sämtliche Mineral- und Leitungswässer mit Gehalten von  $> 2 \mu\text{g/L}$  U überwiegend geogenen Ursachen zugeordnet werden. Die Mineralwässer mit Gehalten  $> 2 \mu\text{g/L}$  U befinden sich fast vollständig innerhalb bzw. am unmittelbaren Verbreitungsrand der permotriassischen Sedimentkomplexe Hessens, Niedersachsens und Sachsen-Anhalts sowie der Südwestdeutschen Schichtstufenlandschaft. Die wichtigsten Lieferaquifere sind Gesteine des Buntsandsteins und Keupers, nur untergeordnet permische und Kristallin-Aquifere:

- Keuper: Norddeutschland: Steinmergel- bzw. Gipskeuper (Extal); Süddeutschland:
- Buntsandstein bzw. Stubensandstein (Bad Überkingen, Mainhardt-Baad und Nürtingen)
- Buntsandstein, primär Mittlerer Buntsandstein, z.T. Oberer Buntsandstein (Bad
- Driburg, Bad Pyrmont, Fulda, Hecklingen-Gaensefurth, Katlenburg, Hessberg,
- Hessische Rhön, Saale-Unstrut/Leisslingen, Steinheim-Vinsebeck, Volkmar und
- Warburg)
- Perm (Bad Kissingen, Friedrichroda, Hecklingen-Gaensefurth, Saale-Unstrut/Leisslingen und Schmalkalden)
- Paragneise des Rhen-Gebietes, Schwarzwald (Bad Peterstal-Griesbach).

### Diskussion

Die untersuchten Mineralwässer weisen z.T. erhebliche geogen bedingte U-Gehalte auf. Einzelne Brunnenbetriebe haben bereits gegengesteuert und die Gehalte in den Flaschenwässern gesenkt. Anthropogene U-Einträge sind in den untersuchten Mineralwässern bisher ohne Bedeutung. Für die untersuchten Leitungswässer sind sie jedoch bereits ein möglicher Belastungsfaktor, der prioritär über mineralische Phosphatdünger in oberflächennahe Grundwässer und Trinkwässer gelangen kann. Ein Indiz dafür liefert der mit 19 % hohe Beitrag der B-Gehalte in

einer multiplen Regressionsrechnung von 15 Elementen in Leitungswässern auf den U-Gehalt, denn in der Landwirtschaft eingesetzte mineralische Phosphordünger tragen neben U auch B in signifikanten Mengen in Ökosysteme ein und B weist wie U eine hohe Mobilität im Boden auf. Ein ähnliches Verhalten zeigen in der multiplen Regressionsrechnung K und Mg (Tabelle 1).

**Tab. 1** Prozentualer Anteil einzelner Elemente an der durch die multiple Regressionsfunktion erklärten Variabilität der U-Gehalte deutscher Mineral- und Leitungswässer; große Ziffern: prozentualer Anteil > 10 (Knolle, 2009)

	As	B	Ca	Cl	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	S	Zn
<b>Mineralwässer</b>	<b>18</b>	<b>3</b>	<b>7</b>	<b>12</b>	<b>7</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>22</b>	<b>7</b>	<b>3</b>	<b>10</b>	<b>2</b>
<b>Leitungswässer</b>	<b>21</b>	<b>19</b>	<b>3</b>	<b>11</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>0</b>

Es ist aus hydrogeologischer Sicht nur eine Frage der Zeit, bis der Grundwasserkreislauf für die düngerbürtigen Einträge geschlossen ist. In Einzelfällen ist dieser Zusammenhang bereits nachgewiesen (Schäf et al., 2007). Jüngste Untersuchungen der Regressionsbeziehungen zwischen U und  $\text{NO}_3^-$  in bayerischen Grundwässern untermauern diesen Trend.

Die durchgeführte Studie ist als eine geochemische Momentaufnahme zu sehen, die weitere und vertiefende Untersuchungen der Infiltrationspassage insbesondere hinsichtlich der anthropogenen U-Belastung von Wässern auf dem Düngerpfad (Schnug & Haneklaus, 2008) postuliert. Ein besonderes Augenmerk sollte auf den zusammenhängenden Zonen von mit > 2 µg/L U befrachteten Oberflächen-gewässern liegen, die z.T. offenbar durch langjährige Düngung verursacht wurden (Birke et al., 2009).

### Literatur

- Birke, M., Rauch, U., Lorenz, H., 2009: Uranium in stream and mineral water of the Federal Republic of Germany. *Environ. Geochem. Health* 31(6), 693-706
- De Kok, L.J., Schnug, E., 2008: Loads and fate of fertilizer derived uranium. Backhuys, Leiden, The Netherlands, 229 S.
- Knolle, F., 2009: Ein Beitrag zu Vorkommen und Herkunft von Uran in deutschen Mineral- und Leitungswässern. Diss. Fak. f. Lebenswissenschaften TU Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Digitale Bibliothek Braunschweig <http://www.digibib.tu-bs.de/?docid=00027200>
- Knolle, F., Haneklaus, S., Schnug, E., 2009: Indications for Contamination of Water Bodies with Uranium through Fertilization. In: Plant Nutrient Management Under Stress Conditions. Proc. 17<sup>th</sup> International Symposium of the International Scientific Centre of Fertilizers (CIEC), November 24 – 27, 2008, Cairo, Egypt, pp. 311 - 318
- Knolle, F., Schnug, E., 2009: Vorkommen und Herkunft von Uran in deutschen Mineral- und Trinkwässern. *bbr Fachmagazin für Brunnen- und Leitungsbau* 60(11), 56-59
- Schäf, M., Daumann, L., Erdinger, L., 2007: Uran in Trinkwasserproben im Rhein-Neckar Gebiet. *Umweltmed. Forsch. Prax.* 12 (5), 315
- Schnug, E., Haneklaus, S., 2008: Dispersion of uranium in the environment by fertilization. In: Merkel, B.J., Hasche-Berger, A.: *Uranium, Mining and Hydrogeology*, Springer, Berlin, 958 S.

### Sipos, Marianna

Julius Kühn-Institut, Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde, Braunschweig, Braunschweig

### Contamination of agricultural soils by mineral fertilization

#### Abstract

Soil is a non- renewable resource that is connected to air and water and which is essential for the production of foodstuff. Considering its vital significance and reflecting the natural and anthropogenic pollution in the past centuries, we have to strengthen efforts for its preservation. Many studies revealed that top-soils that received regular phosphorous (P) fertilization contain higher uranium (U) concentrations, than unfertilized soils. P-fertilizers may contain high amounts of U (< 10 to > 360 mg kg<sup>-1</sup>), which depends on the raw material. Phosphate rock is the raw material used for industrial mineral P-fertilizer production. 87 % of the phosphate rocks used for fertilizer production are of marine-sedimentary origin. Typical U contents of soils range from < 1 mg to > 10 mg U kg<sup>-1</sup>. Sedimentary deposits, primarily those from USA, Morocco and the Middle East, contain higher concentrations (>100 mg U kg<sup>-1</sup>) than those from igneous sources. Since U is a trace element, which is known for its radiological